

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200336
(c) 2003 Thomson Derwent

6/5/5

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001860200

WPI Acc No: 1977-81232Y/197746

Esters of (meth)acrylic acids - prepd. using lithium cpds. before distn.

Patent Assignee: AKZO NV (ALKU)

Number of Countries: 008 Number of Patents: 011

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------------|------|----------|-------------|------|------|----------|
| BE 856672 | A | 19771031 | | | | 197746 B |
| DE 2731085 | A | 19780126 | | | | 197805 |
| NL 7607719 | A | 19780117 | | | | 197805 |
| JP 53009712 | A | 19780128 | | | | 197810 |
| FR 2358377 | A | 19780317 | | | | 197816 |
| <u>GB 1535657</u> | A | 19781213 | | | | 197850 |
| CA 1089874 | A | 19801118 | | | | 198049 |
| DE 2731085 | B | 19810723 | | | | 198131 |
| JP 82048057 | B | 19821014 | | | | 198245 |
| NL 173161 | B | 19830718 | | | | 198331 |
| IT 1080673 | B | 19850516 | | | | 198608 |

Priority Applications (No Type Date): NL 767719 A 19760713

Abstract (Basic): BE 856672 A

Prepn. of unsatd. esters comprises first reacting (meth)acrylic acid with a cpd. contg. ≥ 1 hydroxyl gp., using an acid catalyst and organic solvent, then adding a lithium cpd. and distilling. Pref. cpds. are Li(hydr)oxide, halides partic. chloride, carbonate acetate or any salt wiht pK greater than the esterification catalyst. The Li cpd. is pref. added at 80-300%, partic. 110-200%, of the stoichiometric amt.

The prods. can be hardened by irradiation and are useful in printing inks, resins, glues, rubbers, etc. and in the paper and textile industries. Addn. of the Li cpd. at the end of the reaction avoids formation of by-prods. during elimination of excess (meth)acrylic acid. It also avoids the gummy deposits obtd. when Ca hydroxide is used. The prod. has a low viscosity and clear colour. Filtration is often unnecessary.

Title Terms: METHO; ACRYLIC; ACID; PREPARATION; LITHIUM; COMPOUND; DISTIL
Derwent Class: A41; E17

International Patent Class (Additional): C07C-067/08; C07C-069/54;
C08G-063/76

File Segment: CPI

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 69/54

C 07 C 67/08

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 31 085 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 31 085

20

Aktenzeichen:

P 27 31 085.6

22

Anmeldetag:

9. 7. 77

43

Offenlegungstag:

26. 1. 78

30

Unionspriorität:

22 33 31

13. 7. 76 Niederlande 7607719

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von olefinisch-ungesättigten Estern

71

Anmelder:

Akzo GmbH, 5600 Wuppertal

72

Erfinder:

Neerbos, Abraham van, Tholen (Niederlande)

DE 27 31 085 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von olefinisch ungesättigten Estern durch Umsetzung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einer Hydroxyverbindung, die wenigstens eine primäre Hydroxygruppe aufweist in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man gegen Ende der Veresterungsreaktion eine Lithiumverbindung dem Veresterungsgemisch zufügt und anschließend das Veresterungsgemisch einer Destillation unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumverbindung Lithiumoxyd und/oder Lithiumhydroxyd verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumverbindung ein Lithiumhalogenid verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Lithiumchlorid verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumverbindung ein Lithiumsalz einer Säure verwendet, die einen pK-Wert aufweist, der höher ist als der des verwendeten Veresterungskatalysators.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumverbindung Lithiumcarbonat oder Lithiumacetat verwendet.

2731085

A3C021706 DT

- 14 -
2

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lithiumverbindung in einer Menge von 80 bis 300 % der stöchiometrischen Menge verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lithiumverbindung in einer Menge von 110 bis 200 % der stöchiometrischen Menge verwendet.

709884/0774

Verfahren zur Herstellung von olefinisch-ungesättigten Estern

A k z o GmbH

Wuppertal

. . .

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines olefinisch-ungesättigten Esters, bei dem Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einer Hydroxyverbindung, die wenigstens eine primäre Hydroxylgruppe aufweist, in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und eines mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel umgesetzt wird.

Verfahren der oben angegebenen Art sind bereits seit längerem bekannt. Dabei tritt jedoch das Problem auf, daß der saure Veresterungskatalysator nicht nur die Veresterungsreaktion sondern auch die Bildung von Äthern aus dem Ausgangsalkohol oder eines Esters desselben mit der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure beschleunigt, wobei dieser Ester noch mindestens eine Hydroxylgruppe enthält. Die Verätherungsreaktion gewinnt vor allem gegen Ende der Veresterungsreaktion an Bedeutung, d.h. wenn die noch vorhandene Menge an Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die häufig im Überschuß zugefügt wird, entfernt wird.

Das Entfernen der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure (im folgenden (Meth)acrylsäure genannt), geschieht in der Regel durch Destillation bei einer Temperatur, die im allgemeinen in einem Bereich von 70 bis 160⁰, vorzugsweise von 85 bis 140⁰C liegt, gewöhnlich wird die Destillation dabei unter reduziertem Druck durchgeführt, z.B. mit der Hilfe eines Dünnschichtverdampfers. Die unter den obengenannten Bedingungen stattfindende Verätherungsreaktion bringt es mit sich, daß Nebenprodukte gebildet werden, die schwierig vom Endprodukt zu isolieren sind, darüber hinaus ist die Zusammensetzung des Produkts nicht konstant.

Man hat versucht, das oben angeschnittene Problem dadurch zu lösen, daß man zu den (Meth)acrylsäureestern gelöschten Kalk (Ca(OH)_2) und eine geringe Menge einer ionisierenden Flüssigkeit, z.B. Wasser, zufügte und das entstehende unlösliche Kalziumsalz durch Filtration entfernt (s. US-Patent 3 717 672). Bei diesem Verfahren bilden sich jedoch oft schmierige und nur schwer filtrierbare Niederschläge.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das obengenannte Nachteile nicht mehr aufweist und das zu einem niedrig-viskosen Produkt führt, das eine niedrige Säurezahl und eine helle Farbe hat. Der Erfindung liegt weiter die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zu ermöglichen, bei dem im allgemeinen keine Filtrationsstufe erforderlich wird, so daß das Verfahren mit höherer Ausbeute arbeitet und umweltfreundlicher sowie technisch einfacher durchführbar ist.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterbildungen ergeben die Ansprüche 2 bis 8.

Die Veresterungsreaktion wird unter Verwendung von (Meth)acrylsäure durchgeführt, der, falls gewünscht, noch andere gesättigte oder ungesättigte Mono- oder Polycarbonsäuren zugefügt werden können. Vorzugsweise wird Acrylsäure verwendet.

Geeignete Hydroxyverbindungen sind z.B. Polyäther, Alkydharze und gesättigte oder ungesättigte Polyester und vorzugsweise Alkohole mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen. Als Beispiele für geeignete Alkohole seien erwähnt aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Mono- oder Polyalkohole wie Methanol, Äthanol, Propanol, n-Butanol, Isobutanol, Hexanol, 2-Äthylhexanol, Decanol, Stearylalkohol, Allylalkohol, 2-Bromallylalkohol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Äthylenglykol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hexandiol, 2-Äthyl-2-n-butylpropan-1,3-diol, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Verbindungen wie Diäthylenglykol, Trimethylenglykol, Triäthylenglykol, Polyäthylenglykol und 1,1'-Isopropyliden-bis(p-phenylenoxy)-di-2-Äthanol. Auch Mischungen der oben angeführten Verbindungen können verwendet werden.

Die Reaktionskomponenten können in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt werden, jedoch können auch andere Verhältnisse gewählt werden. Wenn (Meth)acrylsäure und ein Überschuß einer mehrwertigen Hydroxyverbindung verwendet wird, bildet sich ein Hydroxyester. Im allgemeinen bewirkt ein Überschuß einer Hydroxyverbindung oder einer Säure natürlich, daß das Veresterungsgleichgewicht zur Esterseite verschoben wird.

Falls gewünscht, kann die Hydroxyverbindung und/oder die Carbonsäure auch als wässrige Lösung zum Einsatz gelangen. Im allgemeinen bietet dies jedoch keine Vorteile. Die erforderlichen Mengen an Carbonsäure und Hydroxyverbindung können in dem Reaktionsgefäß vorgelegt oder auf einmal oder in Teilmengen während der genannten Reaktion zugefügt werden.

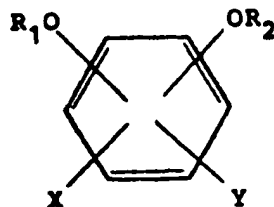
- 1 -
6

Die Veresterungsreaktion wird in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels durchgeführt, das gewöhnlich einen Siedepunkt zwischen -10 und $+200^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen $+50$ und $+150^{\circ}\text{C}$ hat. Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Pentan, Hexan, Heptan und White-spirit; aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Chlorbenzol, Toluol oder Xylol. Auch Mischungen der obengenannten Verbindungen können verwendet werden, vorzugsweise wird Heptan, White-spirit (K_p $80 - 100^{\circ}\text{C}$) oder Toluol verwendet. Das organische Lösungsmittel wird gewöhnlich in Mengen von 1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 2 - 25 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der zu veresternden Reaktionskomponenten eingesetzt. Es können auch größere Mengen benutzt werden, bieten allerdings im allgemeinen keinen besonderen Vorteil.

Als saure Veresterungskatalysatoren kann jeder geeignete oder übliche saure Veresterungskatalysator verwendet werden. Als Beispiele für geeignete Katalysatoren seien u.a. erwähnt: anorganische Säuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure; Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Paratoluolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure. Falls gewünscht, kann auch ein sulfonsaurer Kationenaustauscher verwendet werden. Der Katalysator wird im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 0,1 Äquivalenten für jedes Äquivalent der zu veresternden Hydroxylgruppen eingesetzt.

Darüber hinaus wird gewöhnlich dafür Sorge getragen, daß die Veresterungsmischung eine Verbindung enthält, die der Polymerisation der (Meth)acrylsäure oder eines (Meth)acrylsäurehydroxyesters entgegenwirkt. Diese Verbindung wird im folgenden als Inhibitor bezeichnet. Geeignete Inhibitoren sind im allgemeinen Chinone, Hydrochinone oder deren Alkyläther, z.B. o-Benzochinon, p-Benzochinon, Napthochinon, Hydrochinon, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, p-Tert.-butylcatechin, Toluolhydrochinon und

der Monomethyläther von Hydrochinon oder Verbindungen wie Phenothiazin und Kupfer. Mischungen oder Komplexe der oben genannten Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Vorzugsweise verwendet wird als Inhibitor eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Gruppen $-OR_1$ und $-OR_2$ in der Ortho- oder Parastellung zueinander stehen und X und Y gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. Insbesondere wird Hydrochinon verwendet. Der Inhibitor wird im allgemeinen in Mengen von 10 ppm bis 3 % verwendet, vorzugsweise in Mengen von 200 bis 5000 ppm, berechnet auf die zu veresternden Reaktionskomponenten. Gegebenenfalls kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch ein Sauerstoff enthaltendes Gas in das Reaktionsgemisch eingeleitet werden. Als Beispiele für geeignete Gase seien erwähnt Luft, die vorzugsweise eingesetzt wird, Sauerstoff, Luft/Kohlendioxid- oder Luft/Stickstoffgemische. Im allgemeinen wird Sauerstoff (ausgedrückt als reiner Sauerstoff) in das Reaktionsgemisch in einer Menge von 0,5 bis 100 Nl pro Stunde, vorzugsweise 5 bis 25 Nl pro Stunde pro 100 l Reaktionsgemisch eingeleitet. Sauerstoffmengen über 100 Nl/h pro 100 l Reaktionsgemisch können ebenfalls eingeleitet werden, sind jedoch nicht immer erwünscht.

Die Veresterungsreaktion wird gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 0 und 200°C, vorzugsweise zwischen 50 und 150°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer liegt meistens zwischen 1 und 25 Stunden, vorzugsweise 4 bis 15 Stunden. Der Druck während der Reaktion ist nicht kritisch. Im allgemeinen wird unter atmosphärischem oder unteratmosphärischem Druck gearbeitet, es können jedoch auch höhere Drücke eingestellt werden. Die Reaktion kann in kontinuierlicher, halbkontinuierlicher oder, falls gewünscht, auch in diskontinuierlicher Weise durchgeführt werden. Das Reaktionsgemisch kann gegebenenfalls geeignete Zusätze wie z.B. Hilfsmittel für Filtrationen enthalten.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird in der Weise ausgeführt, daß man am Ende der Veresterungsreaktion eine Lithiumverbindung zu dem Veresterungsgemisch zufügt, um den sauren Veresterungskatalysator zu inaktivieren. Obwohl man im allgemeinen 80 bis 300 % der stöchiometrischen Menge an Lithiumverbindung zufügt, werden vorzugsweise 110 - 200 %, insbesondere 115 bis 125 % der stöchiometrischen Menge verwendet. Wenn weniger als 80 % der stöchiometrischen Menge zum Einsatz gelangen, werden die Vorteile der Erfindung im allgemeinen nicht in dem gewünschten Ausmaße erreicht. Die Verwendung von größeren als oben angegebenen Mengen bringt in der Regel keine zusätzlichen Vorteile.

Als Beispiele für geeignete Lithiumverbindungen seien erwähnt: Lithiumoxyd und/oder Lithiumhydroxyd; Lithiumhalogenide wie Lithiumchlorid, Lithiumbromid und Lithiumiodid; Lithiumsalze von Säuren, die einen pK-Wert aufweisen, der höher liegt als der des Veresterungskatalysators, z.B. Lithiummetasilicat, Lithiummetaborat, Lithiumtetraborat, Lithiumpentaborat, Lithiumorthosilikat, Lithiumsulfid, Lithiumhydrogensulfid, Lithiumnitrit, Lithiumcarbonat, Lithiumbicarbonat, Lithiumformiat, Lithiumacetat, Lithiumbenzoat, Lithiumlactat, Lithiumcitrat, Lithiumlaurat, Lithiumtartrat, Lithium (meth)acrylat, Lithium-

salicylat und Lithiumacetylsalicylat. Die Lithiumverbindungen können gegebenenfalls Kristallwasser enthalten. Mischungen der Lithiumverbindungen können ebenfalls benutzt werden. Vorzugsweise werden Lithiumhydroxyd, Lithiumchlorid, Lithiumcarbonat und/oder Lithiumacetat verwendet. Zugleich mit oder auch nach dem Zufügen der Lithiumverbindung bzw. der Lithiumverbindungen wird der verbliebene Überschuß an (Meth)-acrylsäure durch Destillation entfernt, welche vorzugsweise unter reduziertem Druck durchgeführt wird. Die Vakuumdestillation findet im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen 70 und 160°C und unter einem absoluten Druck von 0,1 bis 100 mm Hg. Die (Meth)acrylsäure, die auf diese Weise gewonnen wird, kann wieder vollständig der Veresterungsreaktion zugeführt werden. Das Entfernen der (Meth)acrylsäure wird im allgemeinen fortgesetzt, bis die Säurezahl des hergestellten (Meth)acrylsäureester zwischen 3 und 25, vorzugsweise zwischen 6 und 10 liegt. Es versteht sich von selbst, daß dem Entfernen des Überschusses an (Meth)acrylsäure ein Abtrennen der leichter flüchtigen Bestandteile des Veresterungsgemisches wie z.B. des mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels vorausgeht.

Gegebenenfalls kann man nach der Destillation immer noch Reste von (Meth)acrylsäure auf irgendeine andere Weise entfernen, z.B. durch Auswaschen mit einer wäßrigen alkalischen Lösung z.B. durch Hinzufügen von festem Calciumoxyd. Im letzteren Fall bildet sich ein Niederschlag, der sehr leicht durch Filtration des (Meth)acrylsäureesters entfernt werden kann. Etwa zurückgebliebenes unlösliches Lithiumsalz wird dabei ebenfalls abgetrennt. Die erhaltenen ungesättigten Ester, die mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen gemischt sein können, lassen sich für alle möglichen Anwendungsgebiete einsetzen, z.B. für Bindemittel für Drucktinten, die durch Bestrahlen gehärtet werden, für Beschichtungsmassen, Leime und Gummi und in der Papier- und Textilindustrie. Die Ester können z.B. durch Verwendung von üblichen radikalischen

Initiatoren vernetzt werden wie z.B. Peroxyden oder auch unter dem Einfluß von Wärme oder ionisierender Strahlung wie z.B. UV-Strahlen und beschleunigten Elektronen.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Beispiele 1 bis 38

In einem Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer, einer Destillationskolonne und einem Gaseinlaßrohr versehen ist, werden entsprechend den Angaben der Tabelle 10 Mol der Carbonsäure, die Hydroxyverbindung in der angegebenen Menge, 0,04 Mol Paratoluolsulfonsäure, 150 ml White-spirit (Kp 80 bis 100°C) und 0,2 Gew. % Hydrochinon (berechnet auf die zugefügten Mengen Carbonsäure und Hydroxyverbindung) miteinander gemischt. Dann wird das Reaktionsgemisch bis zu seinem Siedepunkt erwärmt, bei dem es für etwa 5 bis 15 Stunden gehalten wird. Das während der Reaktion gebildete Wasser wird azeotropisch entfernt. Pro 100 Liter Reaktionsgemisch werden in die Mischung während der Reaktion kontinuierlich 50 Nl Luft pro Stunde eingeleitet. Nachdem der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht ist, wird eine entsprechende Lithiumverbindung der Art und in der Menge, wie es in der Tabelle erwähnt wird, zu dem Veresterungsgemisch hinzugegeben. Anschließend wird die (Meth)acrylsäure bei einer Temperatur von 130°C und einem absoluten Druck von 10 mm Hg abdestilliert. Das Endprodukt, das nach der Destillation zurückbleibt, hat eine Säurezahl im Bereich von 5 bis 10.

2731085

Tabelle

A3C021706 DT

| Beispiel | Hydroxyverbindung | | | Lithiumverbindung | | |
|----------|---|-------------|----------------|------------------------------|--------------------|---------------|
| | Verbindung | Menge (Mol) | Carbonsäure | hauptsächl. gebildeter Ester | Verbindung | Menge (Gramm) |
| 1 | Hexandiol-(1.6) | 4,6 | Acrylsäure | Diacrylat | Lithium-oxid | 0,72 |
| 2 | Trimethylolpropan | 4,2 | dito | Diacrylat | Lithium-carb. nat. | 1,78 |
| 3 | dito | 2,8 | dito | Triacrylat | Lithium-acetat | 3,17 |
| 4 | dito | 3,0 | Methacrylsäure | Trimethacrylat | Lithium-hydroxid | 1,15 |
| 5 | Pentaerythrit | 2,8 | Acrylsäure | Triacrylat | Lithium-chlorid | 2,02 |
| 6 | dito | 2,1 | dito | Tetraacrylat | Lithium-bromid | 4,18 |
| 7 | dito | 3,0 | Methacrylsäure | Trimethacrylat | Lithium-iodid | 6,43 |
| 8 | Monomethylenglykol | 4,6 | Acrylsäure | Diacrylat | Lithium-benzat | 6,14 |
| 9 | Dimethylenglykol | 4,3 | dito | Diacrylat | Lithium-acetat | 4,61 |
| 10 | 1,1'-Isopropyliden-bis-(p-phenylenoxy)-di-2-Äthanol | 4,3 | dito | Diacrylat | Lithium-citrat | 4,51 |
| 11 | dito | 4,5 | Methacrylsäure | Dimethacrylat | Lithium-carbonat | 1,78 |
| 12 | Glycerin | 4,1 | Acrylsäure | Diacrylat | Lithium-hydroxid | 1,15 |
| 13 | Cyclohexanol | 9,1 | dito | Monocrylat | Lithium-benzat | 6,14 |
| 14 | 2-Äthyl-2-n-butylpropanediol-(1.3) | 4,6 | dito | Diacrylat | Lithium-acetat | 3,17 |

709884/0774- 10 -

ORIGINAL INSPECTED

2731085

A3CO21706 DT

- 10 -
12

| | | | | | | |
|----|-------------------------|-----|----------------|------------------|-------------------------------------|-------|
| 15 | Neopentylglykol | 4,3 | Methacrylsäure | Dimethacrylat | Lithiumcitrat | 4,51 |
| 16 | Polyäthylenglykol (200) | 5,0 | dito | dito | Lithiumbicarbonat | 3,26 |
| 17 | dito | 4,8 | Acrylsäure | Diacrylat | Lithiumformiat | 2,50 |
| 18 | Alkyd I | 5,3 | dito | Mon. acrylat | Lithiummetaborat 8H ₂ O | 9,00 |
| 19 | Alkyd I | 5,5 | Methacrylsäure | Mono-methacrylat | Lithiummetasilikat | 2,16 |
| 20 | Alkyd II | 5,5 | Methacrylsäure | Mono-methacrylat | Lithiumchlorid 8H ₂ O | 2,88 |
| 21 | Alkyd III | 5,3 | Acrylsäure | Mon. acrylat | Lithiumacrylat | 3,74 |
| 22 | Alkyd IV | 5,3 | dito | dito | Lithiumlaurat | 9,89 |
| 23 | Alkyd V | 5,3 | dito | dito | Lithiumtartrat | 4,32 |
| 24 | Pentaerythrit | 2,8 | Acrylsäure | Triacrylat | Lithiummetaborat | 2,40 |
| 25 | dito | 2,1 | dito | Tetraacrylat | Lithiumpentaborat 8H ₂ O | 12,53 |
| 26 | Hexandiol- (1.6) | 4,6 | dito | Diacrylat | Lithiumtetraborat | 4,06 |
| 27 | Trimethylolpropan | 4,2 | dito | dito | Lithiumorthosilikat | 1,44 |
| 28 | Monäthylenglykol | 4,6 | dito | dito | Lithiumsulfid | 1,10 |
| 29 | Diäthylenglykol | 4,3 | dito | dito | Lithiumhydrogensulfid | 1,92 |

709884/0774 - 11 -

2731085

- 12 -
13

A3C021706 DT

| | | | | | | |
|----|---|-----|----------------|-----------------|---------------------------------------|-------|
| 30 | 1,1'-Isopropyliden-bis-(p-phenyloxy)-di-2-Nthanol | 4.3 | dito | dito | Lithium-nitrit 1H ₂ O | 3.41 |
| 31 | dito | 4.3 | Methacrylsäure | Dimethacrylat | Lithium-bromid 2H ₂ O | 3.86 |
| 32 | Glycerin | 4.1 | Acrylsäure | Diacrylat | Lithium-iodid 3H ₂ O | 9.02 |
| 33 | Cyclohexanol | 9.1 | dito | Monomacrylat | Lithium-formiat 1H ₂ O | 3.36 |
| 34 | Neopentylglykol | 4.3 | Methacrylsäure | Dimethacrylat | Lithium-methacrylat | 4.42 |
| 35 | Polyäthylenglykol (200) | 5.0 | dito | dito | Lithium-salicylat | 6.91 |
| 36 | dito | 4.8 | Acrylsäure | Diacrylat | Lithium-acetyl-salicylat | 8.93 |
| 37 | Alkyd I | 5.3 | dito | Monomacrylat | Lithium-kalium-d,l-tartrat | 10.18 |
| 38 | Alkyd I | 5.3 | Methacrylsäure | Monomethacrylat | Lithium-hydroxid 1H ₂ O | 2.02 |

- 12 -

709884/0774

2731085

- 14 -
14

A3C021706 DT

Alle erwähnten Alkydharze I bis V werden aus 0,40 Mol Phthalsäure gebildet, und Alkydharz I ist darüber hinaus aus 0,37 Mol Glycerin, 0,37 Mol Äthylenglykol und 0,19 Mol Laurinsäure gebildet worden, Alkydharz II aus 0,48 Mol Glycerin und 0,19 Mol Laurinsäure; Alkydharz III aus 0,24 Mol Pentaerythrit, 0,24 Mol Diäthylenglykol und 0,19 Mol Palmitinsäure, Alkydharz IV aus 0,24 Mol Pentaerythrit, 0,24 Mol Polyäthylenglykol (200) und 0,19 Mol Palmitinsäure, und Alkydharz V aus 0,24 Mol Pentaerythrit, 0,24 Mol Neopentylglykol und 0,19 Mol Laurinsäure.

709884/0774

- 13 -